Über Diazoamidoverbindungen der Fettreihe und ihre Umwandlung in Derivate des Prozans.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Wilhelm Osborne
aus Bohnitz bei Prag.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1898.

Über Diazoamidoverbindungen der Fettreihe und ihre Umwandlung in Derivate des Prozans.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von
Wilhelm Osborne
aus Bohnitz bei Prag.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1898.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Meinen Eltern

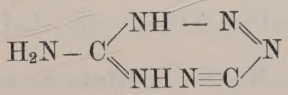
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, unter dessen anregender Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

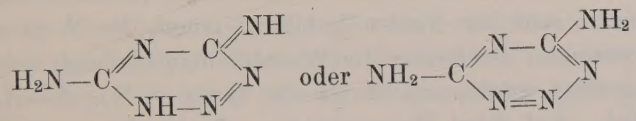
I. Theoretischer Teil.

A. Aliphatische Diazoamidoverbindungen.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat lässt sich ein Körper von der Zusammensetzung eines Diazoguanidincyanids $C_2N_6H_4$ erwarten. Bei der Leichtigkeit, mit welcher einerseits sechsgliederige Ringe sich bilden, andererseits die Amidogruppe mit der Cyangruppe in Reaktion tritt, lag von vornherein die Vermutung nahe, dass ein Körper von der Formel eines Diazoguanidincyanids

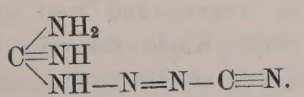


spontan in eine der tautomeren Formen:



übergehen werde.

In der That entsteht, wenn man Cyankalium mit Diazoguanidinnitrat zusammenbringt, eine Verbindung von der erwähnten Zusammensetzung; dieselbe erweist sich aber durch ihr Verhalten und ihre Reaktionen nicht als ringförmiges Gebilde, sondern als das Cyanid des Diazoguanidins mit offener Kette:



Schon der Umstand, dass diese Verbindung beim Kochen in wässeriger Lösung Blausäure entwickelt und wie das Diazoguanidin Amidotetrazol bildet, lässt darauf schliessen, dass in ihr die

Cyangruppe enthalten ist. Indessen wäre ein derartiges Verhalten auch bei ringförmiger Konstitution möglich, wenn man annimmt, dass durch Erwärmen dieser Ring wieder gesprengt wird. Unmöglich aber könnte ein derartiger Körper unter Erhaltung des Atomcomplexes C_2N_6 die Reaktionen einer normalen Cyangruppe zeigen. Das ist nun bei der aus Cyankalium und Diazoguanidin dargestellten Verbindung der Fall, und es muss ihr daher unbedingt die Konstitution mit offener Kette zugeschrieben werden. Dass in diesem Cyanid nicht ein blosses cyanwasserstoffsaures Salz des Diazoguanidins vorliegt, ist daraus zu erkennen, dass jene Verbindung sich einerseits in wässerigem Alkali löst, und aus dieser Lösung durch verdünnte Mineralsäuren wieder unverändert ausgefällt wird, andererseits mit starken Mineralsäuren Salze bildet, von welchen das Nitrat dargestellt werden konnte. Sie ist demnach den von Hantzsch und Schulze[1]) dargestellten aromatischen Diazocyaniden vergleichbar.

Das Diazoguanidincyanid sowie alle im Folgenden beschriebenen neuen Körper sind echte aliphatische Diazoamidoverbindungen, denn sie enthalten wie das Diazoamidobenzol:

$$C_6H_5—NH—N=N—C_6H_5$$

die Atomgruppe —NH—N=N— beiderseits an Kohlenstoff und zwar in diesem Falle aliphatischen gebunden.

Eine Nomenclatur für diese Körper ist schwer durchzuführen. Im Folgenden sind die Namen gebildet, indem das Wort — diazoamido — zwischen die Namen der Wasserstoffverbindungen derjenigen Radicale gesetzt wurde, welche mit der Kette —N = N—NH— verbunden sind. Auf diese Weise würde z. B. das Diazoguanidincyanid

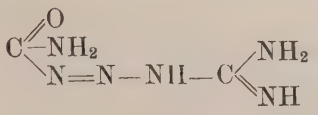
$$CN\cdots—N=N—NH—\cdots C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ NH\end{matrix}$$

die Bezeichnung Cyanwasserstoffdiazoamidoformamidin erhalten. In diesem Falle dürfte aber der einfachere Name Diazoguanidincyanid seiner grösseren Kürze wegen, und weil er an die Bildungsweise erinnert, vorzuziehen sein. Kocht man das Cyanid längere Zeit in wässeriger Lösung, so wird sämtliche Blausäure wieder abgespalten, und das freie Diazoguanidin bildet in bekannter Weise Amidotetrazolsäure.

---

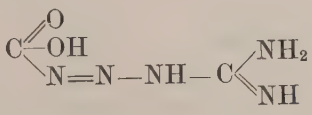
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 28, 666.

Erwärmt man das Nitril mit verdünnten Säuren, so geht es unter Aufnahme von einem Mol. Wasser in das Formamiddiazoamidoformamidin über:



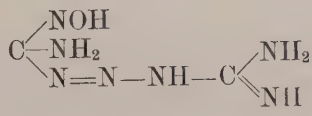
Es ist eine gelblich gefärbte Substanz, welche als einsäurige Base weisse Salze bildet. Der an sich schon schwache basische Charakter des Säureamids ist demnach durch die Nachbarschaft der Gruppe —N=N—NH— vollständig aufgehoben. Aber auch auf den Formamidinrest erstreckt sich dieser acidificierende Einfluss; denn die wässerige Lösung der Salze reagiert stark sauer und nimmt wieder etwas die gelbliche Färbung der freien Base an, wodurch sich eine augenscheinlich eingetretene geringfügige Hydrolyse zu erkennen gibt.

Eine vollständige Verseifung des Nitrils, welche zum Ameisensäurediazoamidoformanidin



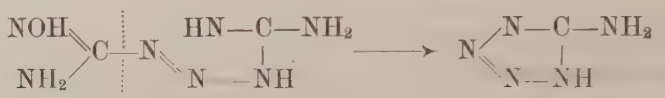
führen würde, war nicht ausführbar. Vielmehr zerfällt das Formamiddiazoamidoformamidin bei dem Versuche, es zu verseifen, vollständig, wie es infolge der Unbeständigkeit aller Carbamidsäuren nicht anders zu erwarten ist. Dabei bildet sich Kohlensäure, Ammoniak und Guanidin, während 2 Atome Stickstoff quantitativ gasförmig abgespalten werden.

Mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung gibt das Diazoguanidincyanid ein Amidoxim, welches als Isuretdiazoamidoformamidin

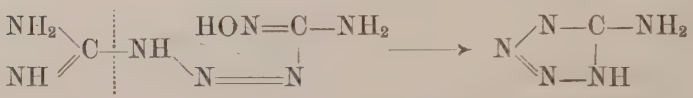


zu bezeichnen ist. Es ist intensiv gelb gefärbt und bildet als zweisäurige Base weisse Salze, deren wässerige Lösungen ebenfalls gelb gefärbt sind und sauer reagieren. Durch Erhitzen in wässeriger Lösung erhält man daraus Amidotetrazol und einen sehr hygroskopischen Körper, welcher nicht isoliert und näher untersucht werden konnte. Die Bildung des Amidotetrazols kann hier auf zweierlei

Art vor sich gehen. Entweder es wird analog der Zersetzung des Cyanids die Gruppe $-C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$ abgespalten und das übrigbleibende Diazoguanidin schliesst sich zum Tetrazolring zusammen, oder es tritt der Hydroxylaminrest —NOH mit dem Imid der Diazoamidogruppe in Reaktion, wobei allerdings auch noch eine Verschiebung der Doppelbindung erfolgen müsste. Hierbei würde der Rest $-C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$ abgespaltet werden.

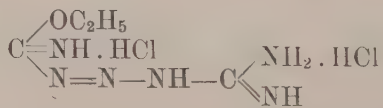


oder



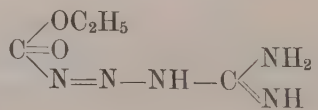
Welche von den beiden hier angegebenen Reaktionen der Bildung von Amidotetrazol thatsächlich entspricht, könnte nur aus einer genauen Untersuchung des zweiten Zersetzungsproduktes ermittelt werden, welche indessen, wie gesagt, leider nicht möglich war. Jedenfalls lag kein Isuret vor, wie man bei der Annahme des zuerst beschriebenen Reaktionsvorganges erwarten müsste.

Einen Imidoäther erhält man durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf das Gemisch des Cyanids mit absolutem Alkohol, wodurch das Chlorhydrat des Formimidoäthylätherdiazoamidoformamidins

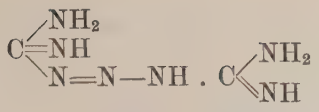


entsteht.

Bei der Berührung mit Wasser bildet dieses Chlorhydrat das Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidin



während es durch absolutes alkoholisches Ammoniak in das Diazoamidoformamidin



übergeht.

Die so dargestellten aliphatischen Diazoamidoverbindungen sind mehr oder weniger gelb gefärbte Körper, die meistens sehr gut krystallisieren. Mit Säuren bilden sie wohl charakterisierte Salze, welche sich in Wasser meist ausserordentlich leicht lösen. Indessen ist, wie schon erwähnt, ihre basische Eigenschaft nicht allzu stark, so dass die wässerigen Lösungen der Salze alle sauer reagieren. Eine Ausnahme bildet das in Wasser schwer lösliche Carbonat des Diazoamidoformamidins, welches alkalische Reaktion zeigt. Im allgemeinen ähneln sie ihren Löslichkeitsverhältnissen nach, mehr anorganischen Substanzen, da sie fast von keinem organischen Lösungsmittel aufgenommen werden, dagegen von Wasser namentlich in der Wärme alle gelöst werden. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig, dürfen aber nicht längere Zeit oder über 60—70° in Lösung erhitzt werden, da sie sonst vollständige Zersetzung meist unter Stickstoffabspaltung erleiden. In alkalischer Lösung zeigen die Verbindungen mit Eisenoxydulsalzen eine mehr oder weniger intensive rotviolette oder rotbraune Farbreaktion, die an der Luft rasch wieder verschwindet. Im Röhrchen erhitzt, verpuffen sie teils heftig, teils zersetzen sie sich unter stürmischer Gasentwickelung. Die Schmelzpunkte sind deshalb in vielen Fällen nicht genau anzugeben, zumal der Moment der Zersetzung auch von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig ist.

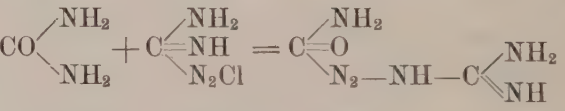
Ein Vergleich der hier beschriebenen aliphatischen Diazoamidoverbindungen mit denen der aromatischen Reihe ergibt, dass diese beiden Körperklassen in vielen Punkten wesentliche Verschiedenheiten zeigen. Allerdings werden diese Unterschiede grösstenteils wohl nicht in dem Verhalten der Diazoamidogruppe selbst ihren Grund haben, sondern durch die verschiedenen Eigenschaften der mit dieser Gruppe beiderseits verbundenen Kohlenstoffreste hervorgerufen werden. Während dies einerseits zwei Benzolkerne sind, welche dem durch sie gebildeten Körper einen ausgesprochen aromatisch-organischen Charakter aufprägen, finden wir auf der anderen Seite Guanidin und Harnstoffreste, welche die Eigenart der aliphatischen Diazoamidoverbindungen bedingen. Die aromatischen Diazoamidokörper werden daher von Alkohol, Äther und anderen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, sind aber in Wasser, verdünnten Säuren und

Alkalien unlöslich, die aliphatischen verhalten sich gerade umgekehrt. Namentlich ihre Löslichkeit in wässerigem Alkali ist bemerkenswert, weil sie sich dadurch als schwache Säuren erweisen. Allerdings kann auch bei den aromatischen Diazoamidoverbindungen das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metalle ersetzt werden, in wässeriger Lösung sind aber diese Salze nicht beständig.

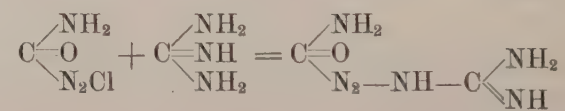
Vor allem ist die Bildungsweise in den beiden Reihen eine völlig verschiedene. Die aromatischen Diazoamidoverbindungen entstehen bekanntlich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine; eine ähnliche Reaktion in der Fettreihe ist aber schon deshalb nicht denkbar, weil bisher die dazu nötige Vorbedingung fehlt, nämlich die Existenz aliphatischer Diazoverbindungen, welche den aromatischen analog zusammengesetzt sind und die Fähigkeit besitzen, zu kuppeln. Man müsste sich die Bildung des Formamiddiazoamidoformamidins, wenn dieselbe analog der des Diazoamidobenzols erfolgen sollte, etwa folgendermassen denken:

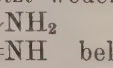
aromatische Reihe: $C_6H_5N_2Cl + NH_2C_6H_5 = C_6H_5N_2NHC_6H_5 + HCl$

aliphatische Reihe:



oder:



Indessen ist bis jetzt weder ein Diazoformamid , noch ein Diazoformamidin  bekannt, und die Darstellung gelingt daher nur vermittelst des Diazoguanidincyanids.

Natürlich begegnen wir auch der charakteristischsten und wichtigsten Reaktion des Diazoamidobenzols, der Umlagerung in Amidoazobenzol, bei den Diazoamidokörpern der Fettreihe nicht, weil bei denselben kein Wasserstoffatom vorhanden ist, an dessen Stelle die Amidogruppe in den Kohlenstoffkern eintreten könnte. Die aliphatischen Diazoamidoverbindungen sind daher im Gegensatz zu den aromatischen gegen Säuren relativ beständig.

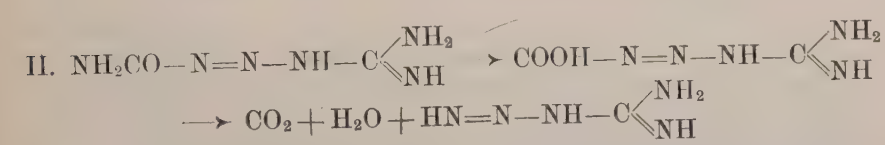
Die Neigung, Salze zu bilden, ist bei den aliphatischen Diazoamidoverbindungen bedeutend stärker als bei den aromatischen, vor-

nehmlich wohl infolge des stark basischen Formamidinrestes. Dass die Basicität indessen durch die Diazogruppe merklich geschwächt ist, wurde schon oben erwähnt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sowohl aromatische wie aliphatische Diazoamidoverbindungen $^2/_3$ ihres Stickstoffes aus der Diazoamidogruppe gasförmig ab.

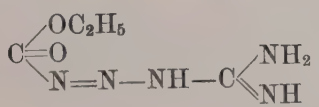
Es ist hier schwer zu entscheiden, ob in der aliphatischen Körperklasse analog dem Vorgange bei den aromatischen Verbindungen primär eine Spaltung der Stickstoffkette eintritt unter Bildung einer Diazoverbindung, z. B.

und dann weiterhin Zerfall dieser Diazoverbindung unter Austritt von Stickstoff. Andererseits wäre es möglich, dass der Zerfall auf einer vorhergehenden Abspaltung des einen Kohlenstoffatoms beruht, sodass ein Komplex HN=N—NH— übrig bleibt, z. B.

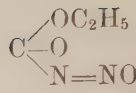


Ein solcher Körper würde aber unter allen Umständen Stickstoff verlieren müssen und in Guanidin übergehen.

Ein sicherer Beweis für das intermediäre Auftreten einer Diazoverbindung war nicht zu erbringen. Eine in Zersetzung begriffene Lösung des Formamidderivates kuppelt nicht mit Amidonaphtolsulfosäure. Wenn der Körper



intermediär eine Diazoverbindung bildet, so wäre zu erwarten,



d. h. ein Körper, der entweder Nitrosourethan wäre, oder doch in nächster Beziehung dazu stünde. Es sollte sich also nach den Erfahrungen beim Nitrosourethan [1]) aus 2 Mol. dieser Verbindung in sauerer Lösung 1 Mol. C_2H_4 bilden. Thatsächlich entsteht auch etwas Äthylen bei der saueren Spaltung obiger Diazoamidoverbindung, aber viel weniger, als zu erwarten wäre. Andererseits werden aromatische Diazoamidoverbindungen von Alkalien nicht gespalten; die hier beschriebenen, besonders leicht das Formamiddiazoamidoformamidin, zerfallen auch mit Alkalien. Amide mit der Gruppe $NH_2-CO-N=N-$ werden von Alkalien äusserst leicht zu Carbonsäuren verseift.[2]) Bei der Spaltung meiner Diazoamidoverbindungen mit Alkali ist daher wohl ein Verlauf nach Gleichung II anzunehmen.

Bei der Reduktion zeigen aromatische und aliphatische Diazoamidoverbindungen ein analoges Verhalten, indem beide Hydrazinderivate liefern.

Die Reduktionsversuche mit den neuen Diazoamidoverbindungen sind überhaupt von ganz besonderem Interesse. Bekanntlich sind bereits mit den aromatischen Diazoamidoverbindungen in dieser Richtung zahlreiche Versuche gemacht worden, hauptsächlich wohl in der Hoffnung, durch Anlagerung von Wasserstoff an die doppelte Bindung der Diazoamidogruppe zu Derivaten des bisher noch hypothetischen Stickwasserstoffs $NH_2—NH—NH_2$, des nächsthöheren Homologen des Hydrazins, zu gelangen. Alle diese Versuche scheiterten aber an der Tendenz dieser Körper, sich in Amidoazoverbindungen umzulagern, und an ihrer leichten Spaltbarkeit. In den aliphatischen Diazoamidoverbindungen liegt aber eine Klasse von Körpern vor, bei denen wenigstens der erste jener Übelstände ausgeschlossen ist. Wenn es überhaupt möglich ist, durch Reduktion in der Atomgruppierung $—NH—N=N—$ die doppelte Bindung aufzulösen und mit Wasserstoff zu sättigen, so musste dies hier zu dem gewünschten Ziele führen. Durch Absprengung der beiden Kohlenstoffreste könnte man dann wie Hydrazin aus Amidoguanidin aus dem so entstehenden Reduktionsprodukt den gesuchten Stickwasserstoff $NH_2—NH—NH_2$, das Prozan, erhalten.

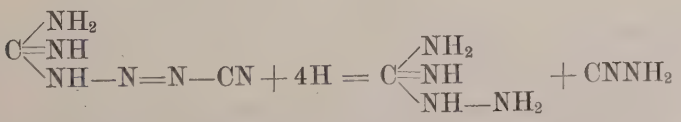
---

1) Liebigs Ann. 288, 307.

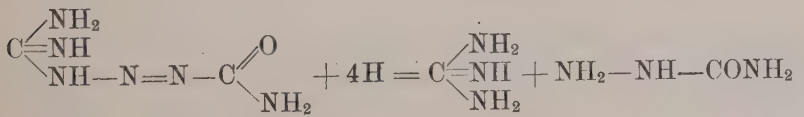
2) Liebigs Ann. 271, 129. Ber. der deutsch. chem. Ges. 28, 2599.

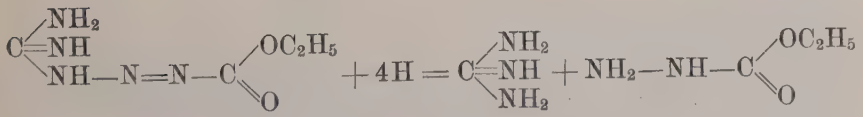
Leider ergaben aber zahlreiche in diesem Sinne ausgeführte Versuche bis jetzt kein derartiges Resultat, sondern deuteten vielmehr darauf hin, dass schon das nächsthöhere Homologe des Hydrazins nicht mehr existenzfähig oder doch wenigstens äusserst unbeständig ist. Durch Reduktion wird meist die Kette der drei Stickstoffatome so auseinandergesprengt, dass Hydrazinderivate entstehen. Diese Sprengung erfolgt nicht immer an derselben Stelle. Das Diazoguanidincyanid liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure Amidoguanidin. — Formamiddiazoamidoformamidin und Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidin wurden als Chlorhydrate mit Ferrum reductum behandelt. Diese Methode hat den Vorteil, dass die gebildeten Basen alle vorhandenen Säuren binden, sodass sämtliches Eisen als Hydroxyd zurückbleibt und die abfiltrierte Reduktionsflüssigkeit frei von fremden Beimengungen ist. — Dabei bildet sich Guanidin und in dem einen Falle Semicarbazid, in dem anderen Hydrazincarbonsäureester, welche beide leicht durch ihre Benzaldehydverbindungen isoliert und identifiziert werden können.

Die Vorgänge bei der Reduktion werden durch folgende Formeln wiedergegeben:



Hierbei konnte nur Amidoguanidin nachgewiesen werden.





Aus dem Umstande, dass das Zerreissen der Kette —NH—N=N— vom Formamidinrest an gerechnet bald zwischen dem 1. und 2., bald zwischen dem 2. und 3. Stickstoffatom erfolgt, könnte man schliessen, dass innerhalb der Diazoamidogruppe eine Art Desmotropie besteht,

wie dieselbe auch bei den aromatischen Diazoamidoverbindungen beobachtet worden ist.

B. Prozanderivate.

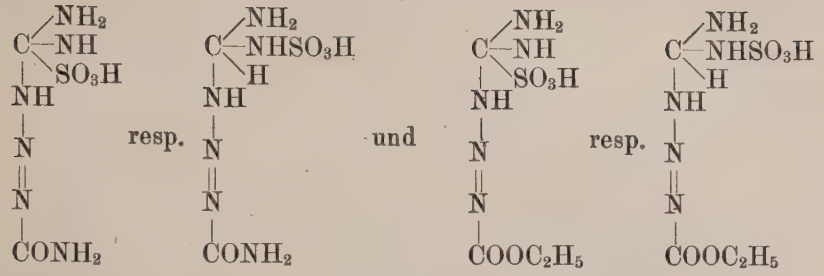
Wenn somit durch Reduktion der aliphatischen Diazoamidoverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Prozanderivate darzustellen waren, so gelang es doch auf andere Weise, Verbindungen zu erhalten, welche unzweifelhaft drei durch einfache Bindung verkettete Stickstoffatome enthalten. Auch konnte wenigstens indirekt die zeitweilige Existenz des Atomkomplexes —NH—NH—NH— nachgewiesen werden.

Lässt man nämlich Natriumbisulfitlösung auf Formamiddiazoamidoformamidin oder Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidin einwirken, so verschwindet die gelbe Färbung, die Substanzen gehen allmählich in Lösung und nach einiger Zeit scheiden sich Sulfosäuren in schönen, weissen, glänzenden Krystallnadeln aus.

Die Analyse ergibt für die Zusammensetzung dieser Substanzen Werte, welche auf die empirischen Formeln $C_2N_6H_6O \,.\, H_2SO_3$ und $C_4N_6H_9O_2 \,.\, H_2SO_3$ stimmen. Danach könnte man sie auch als die schwefligsauren Salze der Diazoamidoverbindungen auffassen. Diese Annahme muss indessen aus verschiedenen Gründen als ausgeschlossen betrachtet werden. Zunächst unterscheiden sich die Körper in ihrem ganzen Verhalten, namentlich bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, vollständig von sämtlichen anderen in dieser Gruppe dargestellten Salzen. Dann ist die aus dem Formamiddiazoamidoformamidin entstehende Sulfosäure befähigt, mit konzentrierter Salzsäure in ein Chlorhydrat überzugehen, welches bei der Berührung mit Wasser wieder die freie Sulfosäure zurückbildet, ein Verhalten, das ein schwefligsaures Salz unmöglich zeigen könnte. Schliesslich wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht, wie man es von einem Sulfit erwarten müsste, SO_2, sondern Schwefelsäure abgespalten.

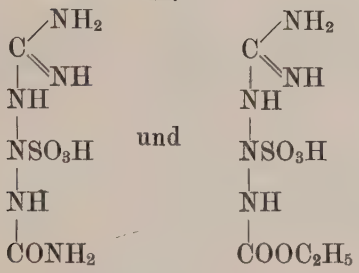
Ist es somit unmöglich, die durch Bisulfit entstandenen Additionsprodukte als Salze der schwefligen Säure zu betrachten, so muss man annehmen, dass sich schweflige Säure als Sulfogruppe an eine in den Diazoamidoverbindungen vorhandene Doppelbindung angelagert hat. Dies könnte nun entweder die Kohlenstoffstickstoffdoppelbindung der Imidgruppe im Guanidinrest oder die Stickstoffstickstoffdoppelbindung der Diazoamidogruppe sein, und demnach kommen für die Konstitution der Sulfosäuren folgende Formeln inbetracht:

I.



oder:

II.

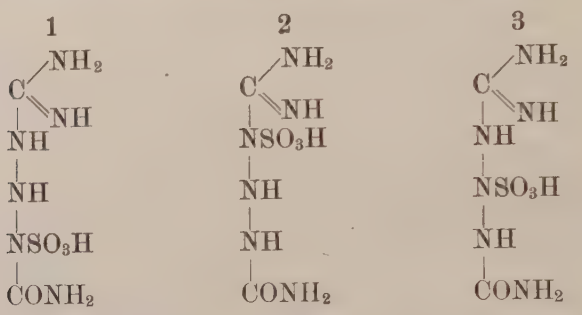


Wären die ersten der hier angeführten Formeln die richtigen, so müssten sich die Sulfosäuren in ihrem Verhalten den übrigen im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen anschliessen, da sich in diesem Falle noch die Diazoamidogruppe in ihnen vorfände. Sie müssten daher beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien 2 Atome Sticktoff gasförmig abgeben. Dies trifft indessen bei den vorliegenden Verbindungen nicht zu; vielmehr spalten dieselben beim Erwärmen unter vorübergehender Gelbfärbung Schwefelsäure und weniger als 2 Atome Stickstoff ab, indem sie Amidoguanidin oder Hydrazin liefern, eine Reaktion, die sich mit Formel I absolut nicht in Einklang bringen lässt; denn aus den Diazoamidoverbindungen entsteht beim Kochen mit Säuren nie auch nur eine Spur eines Hydrazinabkömmlings. Ausserdem gelang es auch nicht durch Einwirkung von Bisulfit auf Guanidin oder Amidoguanidin, die ja dieselbe Kohlenstoffstickstoff-doppelbindung enthalten und demnach ähnlich reagieren müssten, analoge Sulfosäuren zu erhalten.

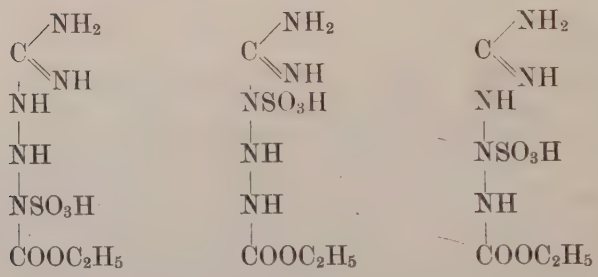
Es bleibt demnach nur Formel II als einzig mögliche übrig, gemäss welcher diese Körper als Derivate einer Prozansulfosäure aufzufassen sind. Allerdings lassen sich auch in diesem Falle noch für jede Säure drei mögliche Formeln aufstellen; denn einmal kann die Anlagerung der schwefligen Säure an die Doppelbindung in zwei

verschiedenen Weisen erfolgen, und dann ist es auch, wie im Vorhergehenden erörtert wurde, nicht möglich, mit Bestimmtheit anzugeben, an welcher Stelle sich die Doppelbindung in der Diazoamidoverbindung befindet.

Diese drei möglichen Formeln sind die folgenden:



und

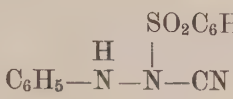


Für die Formel 3, bei welcher das mittlere Stickstoffatom der Träger der Sulfogruppe ist, spricht der Umstand, dass die Sulfosäuren von Permanganat nicht angegriffen werden. Entspräche eine der anderen Formeln der Konstitution der Sulfosäuren, so läge es nahe anzunehmen, dass die darin enthaltene Hydrazogruppe —NH—NH— durch Oxydationsmittel in die Azogruppe übergeführt werden könnte, d. h. dass Diazoamidosulfosäuren entständen.

Ihrer Konstitution und Bildungsweise nach sind diese Sulfosäuren den von Spiegel[1]) beschriebenen Additionsprodukten von Natriumbisulfit an Azokörper, z. B.

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 18, 1479.

oder den von Hantzsch und Glogauer[1]) in jüngster Zeit erhaltenen Additionsprodukten von Benzolsulfinsäure an Azo- und Diazokörper, z. B.

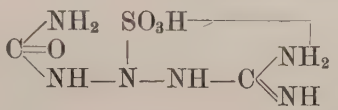


zu vergleichen.

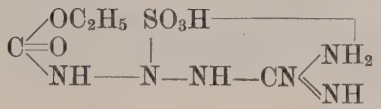
Die aus den aliphatischen Diazoamidoverbindungen dargestellten Prozansulfosäuren sind farblose, schön krystallisierende Substanzen, welche gegen Oxydations- und Reduktionsmittel beständig sind. Durch Alkalien wird bei gelindem Erwärmen schweflige Säure abgespalten und die ursprüngliche Diazoamidoverbindung regeneriert, die dann bei stärkerem Erhitzen in der früher angegebenen Weise zerfällt. Die Einwirkung verdünnter Säuren wird im Folgenden genauer beschrieben.

Brom spaltet ebenfalls schweflige Säure ab, oxydiert dieselbe jedoch sofort zu Schwefelsäure, sodass das Endprodukt der Reaktion das Sulfat der ursprünglichen Diazoamidoverbindung ist.

Die Sulfosäure des Prozandicarbonamidinamids



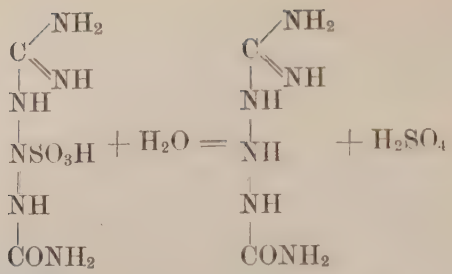
bildet mit 1 Mol. Salzsäure ein in Wasser allerdings nicht beständiges Chlorhydrat, die Sulfosäure des Prozandicarbonamidinäthylesters



hingegen ist dazu nicht mehr befähigt. Es findet daher wohl in diesen Substanzen analog der Sulfanilsäure eine innere Salzbildung statt, sodass die Basicität des Guanidinrestes durch die Sulfogruppe gesättigt ist. Der schwach basische Charakter des Säureamids dagegen, welcher in dem Formamiddiazoamidoformamidin durch die Nachbarschaft der acidificierenden Stickstoffdoppelbindung ganz aufgehoben war, kommt in der Sulfosäure, wo diese Bindung aufgelöst ist, wieder zum Vorschein.

Körper von der Konstitution der vorliegenden Sulfosäuren sollten nun aller Wahrscheinlichkeit nach durch Abspaltung von Schwefelsäure zu Derivaten des Prozans führen nach der Formel

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 30, 2548.



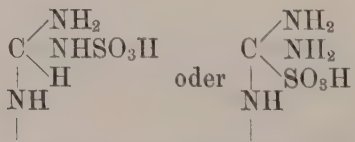
In der That erfolgt auch unter dem Einfluss verdünnter Säuren bei gelindem Erwärmen die Abspaltung der Sulfogruppe glatt als Schwefelsäure. Die zurückbleibende Kette von drei einfach gebundenen Stickstoffatomen erweist sich aber im Gegensatz zur Beständigkeit des Hydrazins als nicht existenzfähig, sondern zerfällt bei diesem Prozess in sehr eigenthümlicher Weise.

Bei jedem in dieser Art ausgeführten Versuche entwickelt sich nämlich in verhältnismässig gleicher Menge ein Gas, welches sich durch die Analyse als ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd erwies, zu welchem bei der Sulfosäure des Esters noch etwas Äthylen hinzukommt. Nebenbei entsteht aber auch Amidoguanidin, welches bei längerem Erhitzen in bekannter Weise Hydrazin bildet. Ferner sind als Spaltungsprodukte Guanidin, Kohlensäure und Ammoniak nachzuweisen.

Das Auftreten von Kohlenoxyd, welches durch Schwärzung von Palladiumchlorürpapier und Absorption durch Kupferchlorür nachgewiesen ist, könnte wieder die Konstitution der Sulfosäuren nach Formel I möglich erscheinen lassen; die Zersetzung müsste dann nach der Gleichung:

$$C_2N_6H_8SO_3 + 3H_2O = CO + CO_2 + 2N + 4NH_3 + H_2SO_4$$

erfolgen, wobei das Kohlenoxyd aus dem Atomkomplexe



stammen würde. Wie im Vorhergehenden näher auseinandergesetzt wurde, kann aber diese Konstitution für die Sulfosäuren nicht angenommen werden; auch lässt sich jene Formulierung des Zersetzungsvorganges mit der Entstehung von Amidoguanidin in keiner Weise

in Einklang bringen. Ferner müsste dann 1 Mol. Sulfosäure 2 Atome Stickgas liefern, stammend aus der Gruppe —N=N—NH—, was nicht der Fall ist.

Man muss vielmehr auf Grund der Annahme, dass die Sulfosäuren als Prozanderivate zu betrachten sind, den Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion etwa folgendermassen erklären:

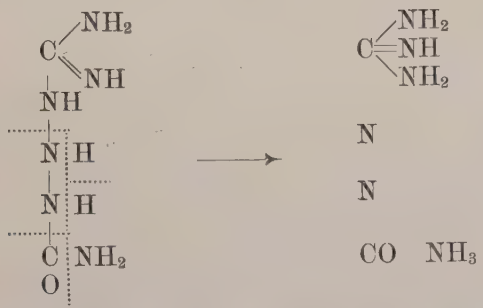
Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3C_2N_6H_8SO_4 + 5H_2O = \underset{\text{Guanidin}}{2CN_5H_5} + \underset{\text{Amido-guanidin}}{CN_4H_6} + 4N + CO + 3NH_3 + 2CO_2 + 3H_2SO_4.$$

Nach Abspaltung der Schwefelsäure bleibt der Atomkomplex

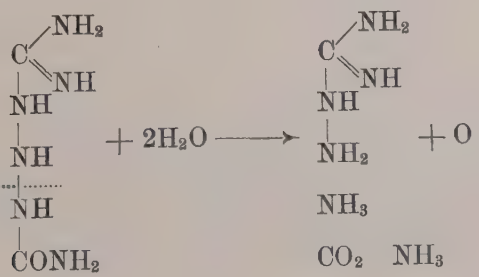
zurück, welcher in zwei verschiedenen Weisen Zersetzung erleidet. Einesteils zerfällt er ohne Wasseraufnahme in Guanidin, Stickstoff, Kohlenoxyd und Ammoniak:

I.



andererseits reagiert er mit 2 Mol. H_2O unter Bildung von Amidoguanidin, Kohlensäure und Ammoniak.

II.



Wie man sieht, bleibt nach Gleichung II ein Atom Sauerstoff disponibel, welches sich mit dem nach I entstehenden Kohlenoxyd zu Kohlensäure vereinigen kann. Gingen daher beide Reaktionen in gleicher Menge nebeneinander her, so könnte kein Kohlenoxyd auftreten, besitzt aber der zuerst geschilderte Vorgang die doppelte Reaktionsgeschwindigkeit, so dass auf diese Weise 2 Molekülе zerfallen, während sich nach der anderen Art nur eines umsetzt, so ist nicht genügend Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure vorhanden und es bleibt Kohlenoxyd zurück.

Der schwankende Gehalt des gebildeten Gases an Kohlenoxyd, welcher sich auch nicht mit der Formel vereinbaren lässt, ist daraus zu erklären, dass sich, wie experimentell nachgewiesen wurde, bei der Reaktion immer etwas Ameisensäure bildet.

Dass jene etwas komplizierte und unwahrscheinlich klingende Erklärung des Reaktionsvorganges dennoch den thatsächlichen Verhältnissen am besten entspricht, wird durch die Analyse der aus quantitativen Mengen entwickelten Gase bestätigt. Zersetzt man nämlich die Sulfosäure mit verdünnter Säure, absorbiert alle fremden Beimischungen aus den entstandenen Gasen und berechnet den zurückbleibenden Rest als Stickstoff, so ergibt sich in der That, dass aus 3 Molekülen Sulfosäure 4 Atome N gasförmig ausgetreten sind, demnach 2 Mol. sich nach Formel I zersetzt haben. Oxydiert man den im Gasentwickelungskölbchen gebliebenen Rückstand mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung, so wird, wie durch Kontrolversuche festgestellt wurde, aller Hydrazinstickstoff gasförmig abgespalten. Die derartig ausgeführten Analysen ergaben nun übereinstimmend mit der entwickelten Theorie, dass aus 3 Molekülen Sulfosäure 1 Mol. Amidoguanidin beziehungsweise Hydrazin entstanden ist.

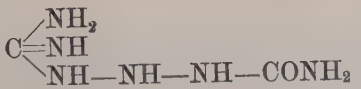
Die im Vorliegenden beschriebenen Untersuchungen und Ergebnisse berechtigen also zu der Annahme, dass im Augenblick der Abspaltung von Schwefelsäure aus den Sulfosäuren thatsächlich eine Kette von 3 einfach gebundenen Stickstoffatomen vorhanden ist, welche jedoch sofort bei der zur Einleitung der Reaktion erforderlichen Temperatur Zersetzung erleidet.

Ob dieselbe in der Kälte beständig ist, kann in diesem Falle nicht entschieden werden, weil bei gewöhnlicher Temperatur selbst konzentrierte Salzsäure keine Abspaltung der Sulfogruppe bewirkt.

Dagegen gelingt es auf andere Weise, die Existenzfähigkeit der Kette —NH—NH—NH— bei 0° zu beweisen.

Wie schon erwähnt, zeigen nämlich die aliphatischen Diazoamidoverbindungen mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung eine intensive Farbreaktion; an ihrem Verschwinden kann man daher erkennen, dass eine Veränderung mit den Substanzen vorgegangen ist, während ihr Wiedereintreten darauf hindeutet, dass der Körper sich in seiner früheren Verfassung befindet. Reduziert man nun das Formamiddiazoamidoformamidin möglichst gelinde durch Eintragen von Zinkstaub in die mit Chlorammonium versetzte Lösung, und sorgt dafür, dass durch gute Kühlung die Temperatur bei 0° erhalten bleibt, so verschwindet nach einiger Zeit die Reaktion mit Eisenoxydulsalz. Die farblose Flüssigkeit reduziert energisch und zersetzt sich, sobald sie sich auf Zimmertemperatur erwärmt, unter lebhafter Gasentwickelung. Oxydiert man sie aber bei 0° mit Permanganat oder Bromwasser, so tritt bald die anfangs beobachtete Farbreaktion wieder ein. Führt man die Oxydation mit ammoniakalischer Kupferoxydsalzlösung aus, so gelingt es, das ursprüngliche Formamiddiazoamidoformamidin in Gestalt seiner unlöslichen Kupferoxydulverbindung zu isolieren. Zersetzt man dieselbe mit rauchender Salzsäure und scheidet aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates durch Ammoniak die freie Base aus, so kann man leicht die Identität des Ausgangs- und Endproduktes nachweisen. Dass sich der ursprüngliche Körper nicht durch Zusammenoxydieren etwaiger bei der Reduktion entstandener Spaltungsprodukte bilden kann, wurde dadurch nachgewiesen, dass ein Gemisch von Guanidin und Semicarbazidsalz einerseits und von Amidoguanidin- mit Harnstoffsalz andererseits mit derselben Kupferlösung behandelt wurde, wobei jene Verbindung nicht gebildet wurde. Man ist daher genötigt, anzunehmen, dass sich ein bei 0° beständiges Reduktionsprodukt gebildet hat, welches durch Oxydation wieder die urprüngliche Verbindung liefert. Ein solches Reduktionsprodukt aber muss notwendigerweise die Kette —NH—NH—NH— enthalten.

Dass die durch Reduktion bei 0° erhaltene Verbindung



mit der durch Schwefelsäure Abspaltung aus der Sulfosäure entstandenen identisch ist, ergibt sich daraus, dass die bei 0° reduzierte Flüssigkeit, wenn man sie ansäuert und erwärmt, ein Gasgemisch

entwickelt, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das beim Erhitzen der Sulfosäure gebildete.

Es ist daher kaum zu bezweifeln, dass in beiden Fällen Derivate des Prozans mit der Kette —NH—NH—NH— entstehen, die indessen nur bei 0^0 beständig sind, dagegen schon bei Zimmertemperatur Zersetzung erleiden, und man muss vermuten, dass es überhaupt nicht gelingen wird, des Prozans selbst habhaft zu werden.

II. Experimenteller Teil.

Diazoguanidincyanid.

Eine nach der Vorschrift von Thiele[1]) dargestellte Lösung von Diazoguanidinnitrat wird unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Cyankalium in wässeriger Lösung versetzt. Sofort scheidet sich das unlösliche Cyanid als gelblicher Niederschlag aus. Die Ausbeute beträgt nur etwa 40—45 % der Theorie, da der übrige Teil des Diazoguanidins in Amidotetrazol übergeht. Ist die Lösung zu konzentriert, so fällt es mit dem Cyanid aus, und man muss dieses daher sorgfältig mit warmem Wasser waschen, bis es vollständig von der Verunreinigung befreit ist. Das Cyanid lässt sich aus 100 Tl. kochendem Wasser in feinen, haarigen, schwach gelblichen Nädelchen umkrystallisieren. Es bräunt sich über 200° und schmilzt bei höherer Temperatur unscharf unter vollständiger Zersetzung.

0,1963 g Substanz gaben 0,1531 CO_2 entsprechend 0,0417 g C und 0,0700 H_2O entsprechend 0,0077 H.

0,0808 g gaben 56,4 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

Berechnet für $C_2H_4N_6$:	Gefunden:
C 21,42 %	21,26 %
H 3,57	3,92
N 75,00	74,86

Das Diazoguanidincyanid ist in Aether, Alkohol und allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Auch in kaltem Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, dagegen löst es sich in Alkalien und Säuren. Beim längeren Kochen in wässeriger Lösung geht es unter Bildung von Blausäure in Amidotetrazol über. In alkalischer

1) Liebigs Ann. 270, 46.

Lösung gibt es mit Eisenvitriol eine fast allen im Folgenden beschriebenen Verbindungen charakteristische intensive rotviolette Farbreaktion, die an der Luft rasch wieder verschwindet.

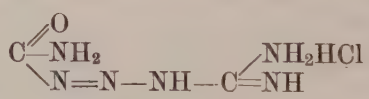
Nitrat des Diazoguanidincyanids.

Von Salzen des Diazoguanidincyanids mit Säuren wurde nur das Nitrat erhalten. Löst man 1 g des Cyanids in 40 ccm Salpetersäure vom sp. Gew. 1,4, welche mit 60 ccm Wasser verdünnt sind, unter ganz vorsichtigem Erwärmen in einem auf 60—70° erhitzten Wasserbade auf, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in weissen Kryställchen aus. Es lässt sich aus Salpetersäure, welche im Verhältnis 1:3 mit Wasser verdünnt ist, umkrystallisieren. Es schmilzt bei 121°.

0,1235 g gaben 60,8 ccm Stickgas bei 11° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_2H_4N_6 . HNO_3$:	Gefunden:
N 56,00 %	55,80 %

Chlorhydrat des Formamiddiazoamidoformamidins.



1 g Diazoguanidincyanid wird in 20 ccm Salzsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, unter ganz vorsichtigem Erwärmen bei 60—70° im Wasserbade gelöst, wobei keine oder nur ganz schwache Gasentwickelung stattfinden darf. Beim Erkalten scheidet sich aus dieser Lösung das Chlorhydrat des Formamiddiazoamidoformamidins als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure oder Alkohol, da das Salz in reinem Wasser zu leicht löslich ist. Es lässt sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren und verpufft ohne zu schmelzen bei 139°.[1])

0,1890 g gaben 0,1621 g AgCl entsprechend 0,0403 g Cl.
0,0880 g gaben 39,7 ccm Stickgas bei 19° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_6H_6O . HCl$:	Gefunden:
Cl 21,43 %	21,21 %
N 50,45	50,36

1) Einmal erfolgte die Verpuffung auch durch Reibung am Thonteller; es ist daher einige Vorsicht ratsam.

Formamiddiazoamidoformamidin.

Löst man das Chlorhydrat des Formamiddiazoamidoformamidins unter vorsichtigem Erwärmen in 15 Tl. Wasser und versetzt diese Lösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so färbt sie sich gelb und die freie Base scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Sie lässt sich aus 20 Tl. heissem Wasser in schönen gelben Nadeln umkrystallisieren. Bei 139° verpufft der Körper ohne zu schmelzen. Die Analyse ergibt Resultate, welche auf die Formel $C_2H_6N_6O + H_2O$ stimmen, jedoch war es nicht möglich, eine direkte quantitative Bestimmung des Krystallwassers vorzunehmen, da sich die Substanz bei dem Versuche, sie im Toluolbade bei 95° zur Gewichtskonstanz zu trocknen, mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzte.

0,1984 g gaben 0,1179 g CO_2 entsprechend 0,0321 C und 0,0908 H_2O entsprechend 0,0112 H.

0,0975 g gaben 51,6 ccm Stickgas bei 21,5° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_6H_6O + H_2O$:		Gefunden:
C	16,21 %	16,20 %
H	5,40	5,08
N	56,75	56,69

Das Formamiddiazoamidoformamidin zeigt in alkalischer Lösung mit Eisenoxydulsalz besonders intensiv die rotviolette Farbreaktion.

Versetzt man die wässerige Lösung der freien Base oder des Chlorhydrates mit ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung, so bildet sich eine schwarzbraune, in dünner Schicht wie Eisenoxydhydrat aussehende schwerlösliche Kupferverbindung, welche zum Ausscheiden des Formamiddiazoamidoformamidins aus verdünnten Lösungen gute Dienste leistete. Auch mit Kupferoxydsalzen entsteht eine Fällung; dieselbe ist aber in überschüssigem Ammoniak leichter löslich, so dass eine so erhaltene Lösung mit Oxydulsalz noch einen starken Niederschlag gibt.

Das beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien entweichende Gas wurde quantitativ bestimmt, indem die Zersetzung im Kohlensäurestrom vorgenommen wurde und das entwickelte Gas über Kalilauge im Eudiometer aufgefangen wurde. Die so ausgeführten Bestimmungen ergaben, dass in beiden Fällen 2 Atome Stickstoff aus dem Molekül gasförmig abgespalten werden.

a) Zersetzung durch Kochen in verdünnter Salzsäure:

0,1419 g gaben 24,8 ccm Stickgas bei 13° und 712 mm Druck.

Berechnet für 2 N aus 1 Mol.:	Gefunden:
N 18,91 %	19,33 %

b) Zersetzung durch Kochen mit verdünnter Natronlauge:

0,2218 g gaben 37,2 ccm Stickgas bei 11° und 728 mm Druck.

Berechnet für 2 N aus 1 Mol.:	Gefunden:
N 18,91 %	19,14 %

Zur Untersuchung der anderen beim Kochen entstehenden Zersetzungsprodukte wurden 2 g der Base mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (1:10) längere Zeit zum Kochen erhitzt, wobei Stickstoff und Kohlensäure entweichen. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hatte, wurde am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die hinterbleibende weisse Krystallmasse ist zum Teil in Alkohol löslich; der unlösliche Rückstand erwies sich als Chlorammonium. Der in Alkohol gelöste Bestandteil ist Guanidinchlorhydrat. Zur Identifizierung wurde das in langen gelben Nadeln krystallisierende Golddoppelsalz dargestellt. Mit Ammoniumnitrat entsteht das schwerlösliche, bei 214° schmelzende Guanidinnitrat, welches eine sehr charakteristische Krystallform zeigt und in das ebenfalls nicht zu verkennende Nitroguanidin übergeführt werden konnte. Die Spaltung erfolgt daher glatt in Guanidin, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak.

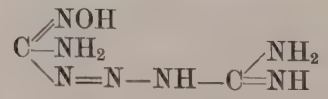
Nitrat des Formamiddiazoamidoformamidins.

1 g der Base wird in 20 ccm Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat in schönen glänzenden Krystallnadeln aus. Es verpufft bei 132° ohne zu schmelzen.

0,1001 g gaben 45,3 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_6H_6O.HNO_3$:	Gefunden:
N 50,77 %	51,06 %

Isuretdiazoamidoformamidin.



1 g Diazoguanidin und 2 g salzsaures Hydroxylamin werden mit so viel wässerigem Ammoniak übergossen, dass deutlicher Geruch

danach wahrzunehmen ist, und 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit verwandelt sich das Gemisch in eine gelbe Krystallmasse des Amidoxims, welche abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen wird. Der Körper schmilzt bei 144°. Zum Zwecke der Analyse ist es nicht vorteilhaft, die Substanz umzukrystallisieren, da sie sich sehr leicht zersetzt. Alle auch durch ganz vorsichtiges Erwärmen umkrystallisierten Präparate oder solche, bei deren Darstellung unter gelindem Erhitzen operiert wurde, ergaben falsche Resultate, während bei der Analyse des unter den nötigen Vorsichtsmassregeln dargestellten Rohproduktes befriedigende Zahlen erzielt wurden.

0,2096 g gaben 0,1269 CO_2 entsprechend 0,0346 C und 0,0943 H_2O entsprechend 0,0105 H.

0,1242 g gaben 74,2 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_7H_7O$:	Gefunden:
C 16,55 %	16,51 %
H 4,82	4,99
N 67,58	67,22

Mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung zeigt das Isuretdiazoamidoformamidin eine mehr rotbraune Farbreaction.

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde das Isuretdiazoamidoformamidin längere Zeit in wässeriger Lösung gekocht. Beim Eindunsten der Lösung hinterblieb ein Gemisch eines gelblichen und eines farblosen Körpers. Der farblose Bestandteil lässt sich aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen umkrystallisieren und hat dann den Schmelzpunkt bei 202°. Mit Kupfersalzen gibt er einen hellgrünen, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Seine mit Nitrit und Säure versetzte Lösung zeigt Kuppelung mit alkalischer β-Naphtol-Lösung. Durch diese Reaktionen ist der Körper als Amidotetrazol identifiziert. Das andere gelblich gefärbte Zersetzungsprodukt konnte infolge ausserordentlicher Hygroskopicität nicht isoliert und weiter untersucht werden.

Mit Nitrit in sauerer Lösung versetzt, verwandelt sich das Isuretdiazoamidoformamidin in einen rotbraunen Körper, welcher beim Erhitzen stark verpufft. Im Röhrchen erhitzt schmilzt er bei 164°. Er ist sehr zersetzlich und wurde nicht weiter untersucht.

Nitrat des Isuretdiazoamidoformamidins.

1 g des Isuretdiazoamidoformamidins wird in 20 ccm Wasser unter vorsichtigem Erwärmen im Wasserbade gelöst. Diese Lösung wird abgekühlt und mit 4—6 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, worauf sich das Nitrat als weisser krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) ausgewaschen wird. Das Nitrat färbt sich zwischen 70° und 80° gelb bis braun und schmilzt bei 80° unter schwachem Verpuffen. In Wasser ist es leicht löslich.

0,1030 g Substanz gaben 44,1 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_7H_7O \cdot 2HNO_3$:	Gefunden:
N 46,49 %	46,24 %

Chlorhydrat des Isuretdiazoamidoformamidins.

1 g Isuretdiazoamidoformamidin wird in 20 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Das Chlorhydrat scheidet sich hierauf als weisser krystallinischer Niederschlag ab und kann aus wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden. Es schmilzt bei 163° und ist in Wasser leicht löslich.

I. 0,1919 g gaben 0,2491 g AgCl entsprechend 0,0620 g Cl.
II. 0,1904 g gaben 0,2494 g AgCl entsprechend 0,0621 g Cl.

Berechnet für $C_2H_7N_7O \cdot 2HCl$:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl 32,56 %	32,33 %	32,62 %

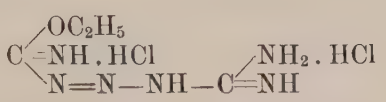
Sulfat des Isuretdiazoamidoformamidins.

1 g Isuretdiazoamidoformamidin wird in 20 ccm Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst, und die abgekühlte Lösung mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, wobei sich das Sulfat als weisser Niederschlag abscheidet. Es schmilzt bei 179°. In kaltem Wasser ist es schwer löslich. Es eignet sich daher dazu das leicht lösliche Isuretdiazoamidoformamidin aus den Mutterlaugen zu gewinnen, indem man es in der Form seines schwerlöslichen Sulfates fällt und daraus die Base durch Ammoniak frei macht.

0,2220 g Substanz gaben 0,2110 $BaSO_7$ entsprechend 0,0887 H_2SO_7.

Berechnet für $C_2N_7H_7O \cdot H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 40,33 %	39,97 %

Chlorhydrat des Formimidoäthylätherdiazoamidoformamidins.



1 g scharf getrocknetes und fein pulverisiertes Diazoguanidincyanid wird in ganz wasserfreiem Äther suspendiert und 2 g absoluter Alkohol hinzugefügt. In diese Mischung leitet man anfangs unter Kühlung 5—6 Stunden sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Es ist unbedingt notwendig, dass alle Reagenzien völlig wasserfrei sind, und die Substanz auch während der Operation vor Feuchtigheit geschützt ist. Man arbeitet daher am besten in einem Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Öffnung das Gas aus einem weiten Glasrohr eintritt, während die andere durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass sich das Cyanid in eine vollkommen weisse, voluminöse Masse verwandelt, die sich mit gelber Farbe klar in Wasser löst. Man saugt nun ab, wäscht mit trockenem Äther und bringt die Substanz sofort in den Exsiccator über Natronkalk. Sie muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie an der Luft Feuchtigkeit anzieht und unter Gelbfärbung in den Ester übergeht. Die Ausbeute ist quantitativ. — Bei dem Versuche, die Substanz im Exsiccator zur Gewichtskonstanz zu trocknen, wurde die Wahrnehmung gemacht, dass sie langsam aber beständig unter Chlorwasserstoffaustritt an Gewicht abnahm. Da selbst nach wochenlangem Behandeln die Gewichtskonstanz nicht eingetreten war, wurde die Substanz zur Analyse nur über Chlorcalcium getrocknet und dann ganz kurze Zeit in den evacuierten Exsiccator gebracht.

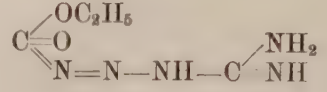
0,1135 g Substanz gaben 36,8 ccm Stickgas bei 13,5° und 720 mm Druck.

0,2175 g Substanz gaben 0,2655 g AgCl entsprechend 0,0661 g Cl.

Berechnet für $C_4N_6H_{12}OCl_2$:		Gefunden:
N	36,36 %	36,37 %
Cl	30,73	30,41

Das Chlorhydrat schmilzt bei 107—110°.

Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidin.



Das Chlorhydrat des Imidoäthers wird in möglichst wenig Wasser unter gelindem Erwärmen im Wasserbade gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung fügt man festes Natriumcarbonat hinzu bis zur alkalischen Reaktion, worauf sich der Ester in schönen gelben Krystallwärzchen ausscheidet. Er wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert. Er schmilzt bei 162°. Da er in Wasser verhältnismässig leicht löslich ist, so empfiehlt es sich, die Mutterlaugen zum Verdunsten an der Luft in flachen Schalen stehen zu lassen; die Substanz scheidet sich dann noch in schön ausgebildeten Krystallen aus. Auch durch Ausschütteln mit Aceton kann man noch mehr Substanz gewinnen. Die Mutterlaugen werden zu diesem Zwecke mit Ammoniumsulfat oder irgend einem anderen leicht löslichen, indifferenten Salze gesättigt und dann mit Aceton mehrmals durchgeschüttelt. Das Aceton nimmt den Ester auf und kann von der gesättigten Salzlösung gut getrennt werden. Im Vacuum wird hierauf das Aceton abdestilliert und der trockene Rückstand nochmals mit wasserfreiem Aceton aufgenommen und filtriert, wobei anorganische Verunreinigungen zurückbleiben. Durch Eindunsten des Filtrates im Vacuumexsiccator erhält man dann die Substanz rein. Zur Analyse muss sie sorgfältig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

0,2069 g gaben 0,2269 CO_2 entsprechend 0,0618 g C und 0,1073 H_2O entsprechend 0,0119 H.

0,1079 g gaben 42 ccm Stickgas bei 9,5° und 718 mm Druck.

Berechnet für $C_4N_5O_2H_9$:	Gefunden:
C 30,19 %	29,90 %
H 5,62	5,76
N 44,03	44,10

Die Zersetzung beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wurde auch hier quantitativ verfolgt und die Analysen ergaben, dass der Ester ebenfalls 2 Atome Sticktoff aus dem Molekül gasförmig abspaltet. Mit verdünnten Säuren entsteht nebenbei in geringer Menge Äthylen.

a) Zersetzung durch verdünnte Säuren:

0,2301 g gaben 38,3 ccm Gas bei 12° und 700 mm Druck.

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen	38,3	— 1,8 ccm Athylen.
nach Absorption mit Bromwasser .	36,5	

Berechnet wurden 36,6 ccm Stickgas bei 12,5° und 700 mm Druck über Wasser gemessen.

Berechnet für 2 Atome N aus 1 Mol.:	Gefunden:
N 17,61 %	18,04 %

b) Zersetzung durch verdünnte Natronlauge:

0,2557 g gaben 40,5 ccm bei 11° und 700 mm Druck:

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen	40,5	0,0 ccm
nach Absorption mit Bromwasser .	40,5	

Berechnet wurden 40,5 ccm Stickgas bei 11° und 700 mm Druck über Wasser gemessen.

Berechnet für 2 Atome N aus 1 Mol.:	Gefunden:
N 17,61 %	18,00 %

Löst man den Ester unter schwachem Erwärmen in wässerigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten Formamiddiazoamidoformamidin aus. Dasselbe wurde durch seine Eigenschaft, bei 139° zu verpuffen, sowie durch eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

0,0920 g gaben 47 ccm Stickgas bei 12,5° und 708 mm Druck.

Berechnet für $C_2N_6H_8O_2$:	Gefunden:
N 56,72 %	56,30 %

Chlorhydrat des Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidins.

Der Ester wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung im Vacuumexsiccator über Natronkalk zur Trockne eingedunstet. Das Chlorhydrat scheidet sich als schön krystallisierende Masse aus. In Wasser ist es ausserordentlich leicht löslich. Aus wenig verdünnter Salzsäure (1:1) kann es umkrystallisiert werden. Es beginnt bei 80° unter teilweisem Zusammensintern Krystallwasser zu verlieren und schmilzt unter Zersetzung bei 155°. Die Analyse ergibt Zahlen, welche auf die Formel $C_4N_5O_2H_9 . HCl + H_2O$ stimmen, jedoch konnte eine direkte Krystallwasserbestimmung nicht ausgeführt werden.

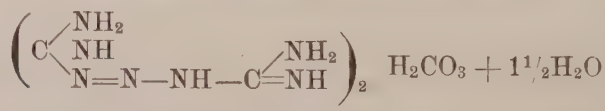
0,2086 g gaben 0,1401 g AgCl entsprechend 0,0349 Cl.

0,1957 g gaben 0,1617 g CO_2 entsprechend 0,0441 C und 0,1042 g H_2O entsprechend 0,0116 g H.

Berechnet für $C_4N_5O_2H_9 . HCl . + H_2O$:		Gefunden:
C	22,48 %	22,54 %
H	5,62	5,90
Cl	16,62	16,73

Gegen ammoniakalische Kupferoxydulsalzlösung verhält sich das Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidin ebenso wie das Diazoamidoformamid, nur ist die Kupferverbindung etwas heller und rötlicher gefärbt.

Carbonat des Diazoamidoformamidins.



Trägt man 1 g Chlorhydrat des Formimidoäthylätherdiazoamidoformamidins in 5 ccm absoluten alkoholischen Ammoniak ein, so findet unter stürmischer Reaktion die Bildung des Diazoamidoformamidins statt. Die freie Base ist schwer rein zu erhalten; um sie von Chlorammonium zu trennen, wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst. Versetzt man diese wässerige Lösung mit Natriumcarbonat, so fällt das schwerlösliche Carbonat des Diazoamidoformamidins als hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen und kann aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden. Infolge der Schwerlöslichkeit des Carbonats muss indessen, wenn wenig Lösungsmittel angewendet wird, solange erhitzt werden, dass starke Zersetzung eintritt. Andererseits findet, wenn viel Wasser zur Lösung verwendet wird, die Abscheidung der Substanz beim Abkühlen nur unvollkommen statt. Das Carbonat beginnt bei 150° sich dunkelgelb zu färben und schmilzt bei 165°. Die Analyse liefert Zahlen, welche auf die Formel $(C_2N_7H_7)_2H_2CO_3$ mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser stimmen.

I. 0,1869 g gaben 0,1182 CO_2 entsprechend 0,0322 g C und 0,0901 H_2O entsprechend 0,0100 H.
0,1112 g gaben 56,6 ccm Stickgas bei 13° und 706 mm Druck.

II. 0,2225 g gaben 0,1403 CO_2 entsprechend 0,0382 C und 0,1124 H_2O entsprechend 0,0125 H.
0,1099 g gaben 56 ccm Stickgas bei 12° und 715 mm Druck.

Berechnet für $C_5N_{14}H_{16}O_3 + 1^1/_2H_2O$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	17,29 %	17,18 %	17,19 %
H	5,47	5,35	5,65
N	56,48	56,62	56,85

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes war auch hier nicht möglich, da beim Trocknen im Toluolbad keine Gewichtskonstanz eintrat, und die Substanz mehr als die berechnete Menge an Gewicht verlor.

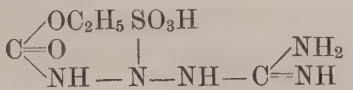
Chlorhydrat des Diazoamidoformamidins.

Löst man das Carbonat des Diazoamidoformamidins in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und verdunstet die Lösung im Vacuumexsiccator, so hinterbleibt das Chlorhydrat als weisse Krystallmasse. Es lässt sich aus wenig verdünnter Salzsäure (1 : 1) umkrystallisieren; beim langsamen Verdunsten scheidet es sich in langen, glänzenden Prismen ab.

0,1140 g gaben 51,0 ccm Stickgas bei 18,5 ° und 719 mm Druck.
0,1412 g gaben 0,1922 AgCl entsprechend 0,0478 Cl.

Berechnet für $C_2N_7H_7 . 2HCl$:		Gefunden:
N	48,51 %	48,69 %
Cl	35,14	34,98

Sulfosäure des Prozandicarbonamidinäthylesters.



Man löst 5 g des Formimidoäthylätherdiazoamidoformamidins in 75 ccm Wasser unter vorsichtigem Erwärmen auf und scheidet aus dieser Lösung nach dem Abkühlen durch Natriumcarbonat den freien Ester aus. Hierzu fügt man 25 ccm käufliche Natriumbisulfitlösung und lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die gelbe Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach, und die Sulfosäure scheidet sich in weissen, filzigen Nädelchen aus. Sie wird mit kaltem Wasser, in welchem sie fast unlöslich ist, gewaschen und kann aus 35 Teilen kochendem Wasser in feinen, haarigen, weissen Krystallnadeln umkrystallisiert werden. Sie schmilzt bei 180 °.

Beim Mischen mit Kupferoxyd zersetzt sie sich, die Stickstoffbestimmung wurde daher im Schiffchen vorgenommen. Zur Elementaranalyse lässt sie sich dagegen mit Bleichromat mischen.

0,2244 g gaben 0,1622 g CO_2 entsprechend 0,0442 C und 0,0973 H_2O entsprechend 0,0108 H.

0,1534 g gaben 39,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 720 mm Druck.

0,1687 g gaben 0,1659 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0227 g S.

Berechnet für $C_4N_5H_{11}SO_5$:	Gefunden:
C 19,91 %	19,71 %
H 4,56	4,81
N 29,04	28,79
S 13,27	13,52

Zur Untersuchung der beim Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien entstehenden Zersetzungsprodukte wurde die Sulfosäure zunächst mit verdünnter Natronlauge im Kohlensäurestrom gekocht und das entweichende Gas über Kalilauge im Eudiometer aufgefangen. Es wird dabei schweflige Säure abgespalten und der zurückgebildete Diazoamidoester gibt 2 Atome Stickstoff ab.

0,1280 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 13,5° und 730 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome N aus 1 Mol. Sulfosäure	Gefunden:
N 11,61 %	11,92 %

Beim Kochen mit verdünnten Säuren dagegen wird quantitativ Schwefelsäure abgespalten und es entweicht ausser Kohlensäure ein Gas, welches nicht reiner Stickstoff ist, sondern, wie die Gasanalyse ergab, ein Gemisch von Stickstoff, Kohlenoxyd und Äthylen darstellt. Ausser durch die Absorption mit Kupferchlorür wurde die Anwesenheit von Kohlenoxyd auch noch durch Schwärzung von Palladiumchlorürpapier nachgewiesen.

I. 0,2044 g Substanz gaben 0,1975 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0271 S.

II. 0,3712 g Substanz gaben 0,3545 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0486 S.

Berechnet für quantitative Abspaltung von H_2SO_4:	Gefunden: I.	II.
S 13,27 %	13,29 %	13,14 %

Analyse des beim Erhitzen mit Säuren entwichenen und über Kalilauge aufgefangenen Gases:

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen	31,6	0,0
nach Behandeln mit verdünnter H_2SO_4	31,6	— 0,9 ccm Äthylen
„ „ „ Bromwasser . .	30,7	— 4,0 ccm Kohlenoxyd
„ „ „ Kupferchlorür . .	26,7	

	ccm	Differenz
mit Sauerstoff gemischt	52,0	
„ Knallgas „	72,2	
nach der Explosion	52,0	+ 0,1
„ Behandeln mit Kalilauge	51,8	
„ Absorption des Sauerstoffs	26,8	

Um die Gasentwickelung quantitativ zu verfolgen, wurde eine abgewogene Menge Sulfosäure mit verdünnter Salzsäure gekocht und in dem gebildeten Gase Äthylen und Kohlenoxyd absorbiert. Der Rest ist, wie die vorstehende Analyse zeigt, Stickstoff und kann als solcher in Rechnung gebracht werden. Der im Gasentwickelungskölbchen zurückgebliebene Zersetzungsrückstand wurde ebenfalls im Kohlensäurestrom quantitativ mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung oxydiert, nachdem vorher durch Kontrolversuche konstatiert worden war, dass Amidoguanidin und Hydrazin auf diese Weise behandelt quantitativ 2 Atome Stickstoff abgeben.[1])

0,4774 g Sulfosäure gaben so 38,4 ccm Gas:

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen . . .	38,4	– 1,0 ccm Äthylen
nach Behandeln mit Bromwasser	37,4	
„ „ „ Kupferchlorür	31,2	– 6,2 ccm Kohlenoxyd

Der Rest von 31,2 ccm Stickstoff bei 16,5° und 723 mm Druck wurde berechnet auf 4 Atome Stickstoff Gefunden:

aus 3 Mol. Sulfosäure:

N 7,74 % 7,72 %

Der Rückstand im Gasentwickelungskölbchen mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung oxydiert gab

16,4 ccm Stickstoff bei 13,5° und 728 mm Druck.

---

1) 0,2544 g Amidoguanidinnitrat gaben mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung oxydiert

46,3 ccm Stickgas bei 13,5° und 727 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff aus 1 Mol.: Gefunden:

N 20,43 % 20,44 %

0,2209 g Hydrazinsulfat gaben mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung oxydiert

43,1 ccm Stickgas bei 11° und 726 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff: Gefunden:

N 21,53 % 22,21 %

0,2569 g Hydrazinsulfat gaben mit Kaliumpermanganat oxydiert

49,5 ccm Stickgas bei 14,5° und 722 mm Druck.

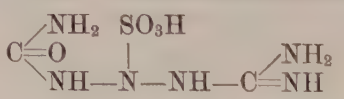
Berechnet für 2 Atome Stickstoff: Gefunden:

N 21,53 % 21,41 %

Berechnet auf 2 Atome Stickstoff aus 3 Mol. Sulfosäure:	Gefunden:
N 3,87 %	3,87 %

Zur weiteren Untersuchung der entstehenden Spaltungsprodukte wurde die nach dem Aufkochen mit verdünnter Salzsäure entstehende Lösung eingedampft. Der zurückbleibende Syrup wurde mit verdünnter Natronlauge längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, wobei Ammoniak entweicht. Säuert man jetzt an, so entweicht Kohlensäure. Versetzt man die sauere Lösung mit Benzaldehyd und schüttelt, so entsteht ein weisser, bald gelb werdender Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Benzalazins bei 93° zeigt Um die Verbindung genauer zu charakterisieren, wurde sie mit Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Das zurückbleibende Sulfat zeigte den Schmelzpunkt des Hydrazinsulfates. Ein anderer Teil der beim Kochen mit Säure entstandenen Lösung wurde mit Pikrinsäure versetzt. Dabei fällt Guanidinpikrat aus. Da dasselbe bei 285° noch nicht schmilzt, wurde es durch die ausserordentlich charakteristische Krystallform [1]) identifiziert.

Sulfosäure des Prozandicarbonamidinamids.



Man fällt aus einer Lösung von 2 g Chlorhydrat des Formamiddiazoamidoformamidins durch Ammoniak die freie Base aus, wäscht sie gut aus, und verreibt sie noch feucht mit 5 ccm einer käuflichen Natriumbisulfitlösung. Die gelbe Substanz löst sich allmählich und nach 12 Stunden hat sich die Sulfosäure in weissen, rosettenförmig angeordneten Nädelchen ausgeschieden. Sie lässt sich aus wenig warmem Wasser umkrystallisieren, worin sie bedeutend leichter löslich ist als die Sulfosäure des Esters. Sie schmilzt bei 141°.

Die Analyse dieser Substanz war mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Beim Mischen mit Kupferoxyd und Bleichromat wurden stets nur mangelhafte Resultate erzielt, offenbar infolge beim Mischen eintretender Zersetzung. Wurde sie dagegen im Schiffchen verbrannt, so erfolgte die Zersetzung, selbst wenn wenig Substanz auf zwei Schiffchen verteilt war, so stürmisch, dass ein ruhiger, gleichmässiger Gang der Verbrennung nicht zu erreichen war. Auch die Schwefelbe-

1) Vergleiche Emich, Monatshefte 12, 25.

stimmungen lieferten durchwegs zu niedrige Resultate. Indessen kann die Zusammensetzung der Verbindung nicht zweifelhaft sein, da die bei der Analyse des Chlorhydrates gefundenen Zahlen befriedigende Werte ergaben.

0,3093 g gaben 0,1273 g CO_2 entsprechend 0,0347 g C und 0,1202 g H_2O entsprechend 0,0133 H.

0,0919 g gaben 32,7 ccm Stickgas bei 10,5° und 710 mm Druck.

0,3075 g gaben 0,3282 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0450 S.

Berechnet für $C_2N_6H_8O_4S$:	Gefunden:
C 11,32 %	11,22 %
H 3,77	4,31
N 39,62	39,68
S 15,09	14,68

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge spaltet die Sulfosäure quantitativ 2 Atome Stickstoff ab unter Bildung von schwefliger Säure.

0,3444 g gaben 39 ccm Stickgas bei 11,5° und 721 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff aus 1 Mol. Sulfosäure:	Gefunden:
N 13,20 %	12,77 %

Um nachzuweisen, dass bei Abspaltung von schwefliger Säure zuerst das Formamiddiazoamidoformamidin gebildet wird, welches dann weiter, wie früher angegeben, zerfällt, wurde die Sulfosäure unter ganz schwachem Erwärmen in verdünnter Sodalösung gelöst. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, und beim Erkalten scheidet sich die Base in feinen, gelben Nädelchen ab. Sie verpuffte bei 139° und gab mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung die rotviolette Farbreaktion. Im Filtrat war die schweflige Säure nachweisbar.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren tritt dieselbe Gasentwickelung ein, wie bei der Sulfosäure des Esters. Die Bildung der Schwefelsäure konnte hier nicht ganz quantitativ nachgewiesen werden, dagegen war dies wieder der Fall bei der Zersetzung des Chlorhydrates.

0,3038 g gaben 0,3025 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0415 g S.

Berechnet für quantitative Bildung von H_2SO_4:	Gefunden:
S 15,09 %	13,69 %

Der Fehler in der Analyse mag seinen Grund darin haben, dass auch beim Erhitzen der Sulfosäure mit verdünnten Säuren etwas schweflige Säure abgespalten wird, welche bei der Zersetzung grösserer Mengen nachgewiesen werden konnte.

Das beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entwickelte Gas wurde analog dem aus der Sulfosäure des Esters entstandenen untersucht, und erwies sich als ein Gemisch von Kohlenoxyd und Stickstoff.

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen . . .	26,2	— 0,1
nach Behandeln mit Bromwasser .	26,1	— 4,3 ccm Kohlenoxyd
„ „ „ Kupferchlorür	21,8	
mit Sauerstoff gemischt . . .	30,2	0,0
„ Knallgas (10 ccm) gemischt und zur Explosion gebracht	30,3	
nach Behandeln mit Kalilauge .	30,2	
„ Absorption des Sauerstoffs	21,8	

Bei der mit abgewogener Menge ausgeführten Analyse gaben 0,4440 g Sulfosäure 32,3 ccm Gas:

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen . . .	32,3	— 0,1
nach Behandeln mit Bromwasser .	32,2	— 2,0 ccm Kohlenoxyd
„ „ „ Kupferchlorür	30,2	

Der Rest von 30,2 ccm Stickstoff bei 17,5° und 724 mm Druck wurde:

Berechnet auf 4 Atome Stickstoff aus 3 Mol. Sulfosäure:	Gefunden:
N 8,8 %	8,3 %

Der Rückstand im Kölbchen mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung oxydiert gab:

14,4 ccm Stickstoff bei 13,5° und 728 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff aus 3 Mol. Sulfosäure:	Gefunden:
N 4,40 %	4,17 %

Um den wechselnden Gehalt an Kohlenoxyd, dessen Menge sich auch nicht mit der im theoretischen Teil aufgestellten Formel in Einklang bringen lässt, aufzuklären, wurde untersucht, ob sich bei der Zersetzung der Sulfosäuren Ameisensäure bildet.

5 g Sulfosäure des Prozandicarbonamidinamids wurden mit 5 ccm Schwefelsäure und 150 ccm Wasser erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr eintrat. In dem entweichenden Gase konnte schweflige Säure durch Zinnchlorür und Bildung von Baryumsulfat nach der Be-

handlung mit Brom nachgewiesen werden. Durch die Zersetzungsflüssigkeit wurde hierauf mehrere Stunden Wasserdampf geleitet, und das übergegangene Destillat mit Baryumhydroxyd neutralisiert, vom gebildeten Baryumsulfit, Baryumsulfat und Baryumcarbonat abfiltriert und eingedampft. Im Abdampfrückstande konnte in der That Ameisensäure nachgewiesen werden. Silbernitrat wurde reduziert, mit Quecksilberchlorid entstand eine weisse, durch Ammoniak grau werdende Fällung und mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelte sich Kohlenoxyd, welches Palladiumchlorürpapier schwärzte.

Um die entstehenden festen Zersetzungsprodukte zu untersuchen, wurde die Sulfosäure mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis die Gasentwickelung aufgehört hatte. Versetzt man die möglichst stark eingedampfte Lösung nun mit Benzaldehyd und starker Kalilauge, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Benzalamidoguanidins zeigt (178°). Löst man ihn in Salpetersäure, so fällt beim Erkalten das Nitrat vom Schmelzpunkt 159° (Benzalamidoguanidinnitrat hat den Schmelzpunkt 158°). Damit ist die Bildung von Amidoguanidin aus den Sulfosäuren erwiesen; beim andauernden Erhitzen mit Säuren geht dasselbe in Hydrazin über, wie die folgenden Versuche zeigen. — Behandelt man die Sulfosäure längere Zeit mit heisser verdünnter Salzsäure und dampft die Flüssigkeit ein, so hinterbleibt ein dicker Syrup. Er wurde mit Alkohol versetzt, und die hierauf entstehende Krystallmasse abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Nachdem sie in Wasser gelöst war, wurde Kupfersulfatlösung zugesetzt, worauf ein hellblauer Niederschlag entstand. Derselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, filtriert und eingedampft. Der weisse Rückstand zeigte den Schmelzpunkt des Hydrazinsulfates.

Chlorhydrat der Sulfosäure des Prozandicarbonamidinamids.

Lässt man 1 g Sulfosäure mit 5 ccm rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich das Chlorhydrat. Dasselbe lässt sich nicht umkrystallisieren, da es beim Lösen in Wasser wieder die freie Sulfosäure zurückbildet. Zur Analyse wurde daher sofort das Rohprodukt verwendet. Es schmilzt bei 105°.

Die Analyse ergab Resultate, welche auf das Chlorhydrat mit 1 Mol. Krystallwasser stimmen, indessen konnte dasselbe nicht direkt bestimmt werden, da die Substanz bei dem Versuche sie zu trocknen Zersetzung erleidet.

I. 0,1931 g gaben 0,0636 g CO_2 entsprechend 0,0173 g C und 0,0761 g H_2O entsprechend 0,0084 g H.
0,1971 g gaben 0,1071 g AgCl entsprechend 0,0266 g Cl.
0,2021 g gaben 0,1727 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0237 g S.
II. 0,2150 g gaben 0,1161 g AgCl entsprechend 0,0289 g Cl.

Berechnet für $C_2N_6H_9O_4SCl + H_2O$:	Gefunden: I.	II.
C 9,00 %	8,98 %	—
H 4,12	4,37	—
Cl 13,32	13,53	13,53 %
S 12,00	11,75	—

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt sich das Chlorhydrat ebenso wie die freie Sulfosäure, doch konnte hier die Bildung von Schwefelsäure quantitativ nachgewiesen werden.

0,4971 g gaben 0,4184 g $BaSO_4$ entsprechend 0,0574 g S.

Berechnet für quantitative Bildung von H_2SO_4:	Gefunden:
S 12,00 %	11,57 %

0,4971 g Sulfosäure-Chlorhydrat gaben 29,6 ccm Gas bei 11,5° und 728 mm Druck.

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen . . .	29,6	— 0,4 ccm
nach Behandeln mit Bromwasser	29,2	
„ „ „ Kupferchlorür	26,8	— 2,4 ccm Kohlenoxyd.

Der Rest von 27 ccm Stickstoff bei 10,5° und 725 mm Druck wurde

berechnet auf 4 Atome Stickstoff aus 3 Mol. Sulfosäure-Chlorhydrat:	Gefunden:
N 7,03 %	6,32 %

Der Zersetzungsrückstand von 0,6218 g Sulfosäure-Chlorhydrat gab bei der Oxydation mit ammoniakalischer Kupferlösung 18,00 ccm Stickstoff bei 10,5° und 722 mm Druck.

Berechnet für 2 Atome Stickstoff aus 3 Mol. Sulfosäure-Chlorhydrat:	Gefunden:
N 3,50 %	3,89 %

Einwirkung von Brom auf die Sulfosäure des Prozandicarbonamidinamids.

Versetzt man eine wässerige Lösung der Sulfosäure solange mit Bromwasser, bis keine Entfärbung mehr eintritt, so fällt nach einiger Zeit das Sulfat des Formamiddiazoamidoformamidins aus. Zur Kontrole

wurde dasselbe aus freier Base und Schwefelsäure dargestellt. Beide Substanzen verpuffen bei 103°. Brom spaltet daher zunächst schweflige Säure ab, oxydiert sie zu Schwefelsäure und diese bildet dann das Sulfat mit der Base.

Reduktionsversuche mit aliphatischen Diazoamidoverbindungen.

A. Bei gewöhnlicher Temperatur.

1. Reduktion des Diazoguanidincyanids.

Das Cyanid wurde mit Essigsäure versetzt und solange Zinkstaub eingetragen, bis die rote Reaktion mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung verschwindet. Die abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Benzaldehyd und starker Kalilauge versetzt, worauf sich glänzende Blättchen von Benzalamidoguanidin ausschieden. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 178° (Benzalamidoguanidin Schmelzpunkt 178°), ihr Nitrat den bei 159°—160° (Benzalamidoguanidinnitrat 158°).

2. Reduktion des Formamiddiazoamidoformamidins.

2 g Chlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und unter häufigem Umrühren Ferrum reductum eingetragen, bis die rote Reaktion mit Eisenvitriol verschwunden war. Hierauf wurde abfiltriert und das angesäuerte Filtrat mit Benzaldehyd geschüttelt. Der entstehende Niederschlag erwies sich durch seinen Schmelzpunkt von 214° als Benzalsemicarbazid. Aus dem Filtrat von der Benzaldehydverbindung wurde Guanidin als Pikrat ausgefällt und durch seine Krystallform identifiziert.

3. Reduktion des Ameisensäureäthylesterdiazoamidoformamidins.

Das Chlorhydrat wurde analog dem des Formamiddiazoamidoformamidins behandelt. Die Benzaldehydverbindung erwies sich durch ihren Schmelzpunkt von 136° als Benzalhydrazincarbonsäureester. Das Guanidin konnte ebenfalls als Pikrat nachgewiesen werden.

B. In der Kälte.

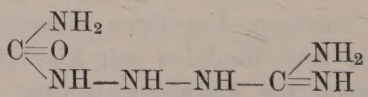
1 g Formamiddiazoamidoformamidin wurde mit einer Lösung von 0,5 g Chlorammonium in wenig Wasser übergossen und bei 0° Zinkstaub unter häufigem Umrühren eingetragen. Nach einiger Zeit verschwindet die rote Reaktion mit Eisenvitriol. Das farblose Filtrat entwickelt schon bei Zimmertemperatur Gas; oxydiert man es aber bei 0° mit Permanganat oder Bromwasser, so färbt es sich gelblich und gibt dann jene Reaktion wieder. Das beim Erwärmen der reduzierten angesäuerten Flüssigkeit entwickelte Gas wurde analysiert und erwies sich als identisch mit dem beim Kochen der Sulfosäuren entstandenen.

	ccm	Differenz
Angewandtes Gasvolumen . .	35,6	— 0,2
nach Behandeln mit Bromwasser	35,4	— 5,8 ccm Kohlenoxyd.
„ „ „ Kupferchlorür	20,6	

Eine quantitative Bestimmung des beim Erhitzen entwickelten Stickstoffs, sowie desjenigen, der durch Oxydation des Rückstandes im Kölbchen mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung entwickelt wird, war nicht möglich, da die Reduktion bei 0° nie ganz ohne Gasentwickelung auszuführen ist und die Analyse daher zwecklos wäre

Versetzt man die bei 0° reduzierte Lösung mit ammoniakalischer Kupfersalzlösung, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Übergiesst man ihn mit rauchender Salzsäure, so färbt er sich weiss, und die Flüssigkeit nimmt die Farbe einer Kupferchlorürlösung an. Verdünnt man mit Alkohol[1]), so kann man das gebildete Chlorhydrat absaugen, waschen und aus seiner wässerigen Lösung Formamiddiazoamidoformamidin durch Ammoniak ausfällen. Dasselbe zeigt alle Eigenschaften der ursprünglichen zur Reduktion verwendeten Substanz. Es gibt mit Eisenvitriol die rotviolette Farbaktion, entwickelt beim Kochen mit verdünnten Säuren Gas, ohne ein reduzierendes Produkt zu liefern. Sowohl die freie Base als auch das Chlorhydrat verpuffen bei gleicher Temperatur wie die ursprünglichen Substanzen.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Formamiddiazoamidoformamidins mit ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung, so entsteht derselbe braune Niederschlag, dagegen bildet er sich nicht sofort mit ammoniakalischer Kupferoxydsalzlösung; ebensowenig, wenn man die bei 0° reduzierte Flüssigkeit im Kohlensäurestrom mit oxydfreier Kupferoxydulsalzlösung versetzt. Schüttelt man dagegen mit Luft, so wird heftig Sauerstoff absorbiert, und die Kupferverbindung fällt sofort aus. Es ist demnach jedenfalls eine Kupferoxydulverbindung des Formamiddiazoamidoformamidins. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass bei der Reduktion in der Kälte ein Körper von der Zusammensetzung des Prozandicarbonamidinamids



entsteht, welcher aber sehr unbeständig ist und schon wenige Grade über Null Zersetzung erleidet.

1) Hierbei wurde die merkwürdige, meines Wissens noch nirgends erwähnte Wahrnehmung gemacht, dass sich eine Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure in jedem Verhältnis mit Alkohol mischen lässt.